

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

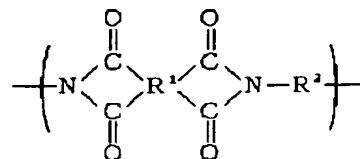
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11084653
PUBLICATION DATE : 26-03-99

APPLICATION DATE : 11-09-97
APPLICATION NUMBER : 09246813

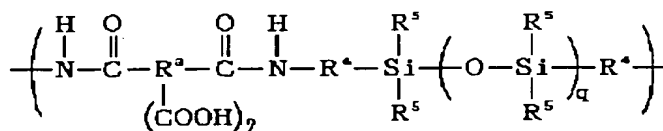


APPLICANT : HITACHI CHEM CO LTD;

INVENTOR : UCHIMURA SHUNICHIRO;

INT.CL. : G03F 7/037 C08L 79/08 G03F 7/022
G03F 7/039 G03F 7/075 G03F 7/40
H01L 21/027 H01L 21/312 H05K 3/28
H05K 3/46

TITLE : HEAT RESISTANT PHOTSENSITIVE
POLYMER COMPOSITION AND
PRODUCTION OF PATTERN



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat resistant photosensitive polymer compsn. having high sensitivity, capable of shortening development time and ensuring various satisfactory characteristics of a formed film, in particular adhesiveness to a substrate by incorporating a polyimide having specified repeating units, a polyamic acid having specified repeating units and a photo-acid generator.

SOLUTION: The heat resistant photosensitive polymer compsn. contains a polyimide having repeating units represented by formula I, a polyamic acid having repeating units represented by formula II and a photo-acid generator. The top of a substrate is coated with the photosensitive polymer compsn. and this compsn. is dried, exposed, developed and heated to produce the objective relief pattern. In the formula I, R¹ is a tetravalent org. group and R² is a divalent org. group having a phenolic hydroxyl group. In the formula II, R³ is a tetravalent org. group, R⁴ is a divalent org. group, R⁵ is a monovalent org. group and (q) is an integer of ≥1.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-84653

(43)公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	F I
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037 5 0 1
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022
7/039		7/039
7/075	5 1 1	7/075 5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-246813	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成9年(1997) 9月11日	(72)発明者	布村 昌隆 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72)発明者	大江 匡之 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72)発明者	佐々木 守 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦 最終頁に続く

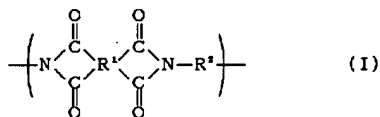
(54)【発明の名称】 耐熱性感光性重合体組成物及びパターンの製造法

(57)【要約】

【課題】 感度が高く、現像時間を短くでき、形成された膜の諸特性、特に、基板との接着性が良いポジ型の耐熱性感光性重合体組成物及びパターンの製造法を提供する。

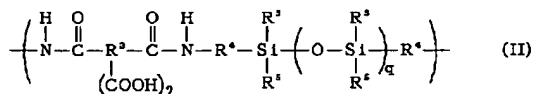
【解決手段】 (a)一般式 (I)

【化1】



(式中、R¹は4価の有機基を示し、R²はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド、(b)一般式 (II)

【化2】



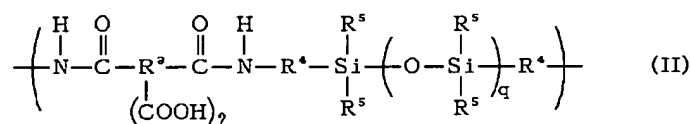
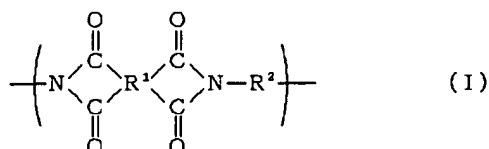
(式中、R³は4価の有機基を示し、R⁴は2価の有機基

を示し、R⁵は1価の有機基を示し、qは1以上の整数を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸、並びに(c)光酸発生剤を含有してなる耐熱性感光性重合体組成物及びこの耐熱性感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)一般式(I)

【化1】



(式中、R³は4価の有機基を示し、R⁴は2価の有機基を示し、R⁵は1価の有機基を示し、qは1以上の整数を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸、並びに(c)光酸発生剤を含有してなる耐熱性感光性重合体組成物。

【請求項2】 請求項1記載の耐熱性感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性感光性重合体組成物及びこの組成物を用いたパターンの製造法に関し、さらに詳しくは、加熱処理により半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等として適用可能なポリイミド系耐熱性高分子となるポジ型の耐熱性感光性重合体組成物及びこの組成物を用いたパターンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性及び機械特性に優れ、また、膜形成が容易であり、表面を平坦化できる等の利点から、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜として広く使用されている。ポリイミドを表面保護膜又は層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成工程は、主にポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスによって行われている。しかし、工程にはホトレジストの塗布や剥離が含まれ、煩雑であるという問題がある。そこで作業工程の合理化を目的に感光性を兼ね備えた耐熱性材料の検討がなされてきた。

【0003】感光性ポリイミド組成物に関しては、1. エステル結合により感光基を導入したポリイミド前駆体組成物(特公昭52-30207号公報等)、2. ポリアミド酸に化学線により2量化または重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基と芳香族ビスアジドを含む化合物を添加した組成物(特公平3-36861号公報等)が知られている。

【0004】感光性ポリイミド組成物の使用に際しては、通常、溶液状態で基板上に塗布後乾燥し、マスクを

(式中、R¹は4価の有機基を示し、R²はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリイミド、(b)一般式(II)

【化2】

介して活性光線を照射し、露光部を現像液で除去し、パターンを形成する。しかし、上記1, 2の組成物はネガ型であり、また、現像に有機溶剤を使用する。そのため、ポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスからネガ型の感光性ポリイミドに切り替えるためには、露光装置のマスクや現像設備の変更が必要になるという問題点がある。

【0005】一方、ポジ型感光性ポリイミドに関しては、3. o-ニトロベンジル基をエステル結合により導入したポリイミド前駆体(特開昭60-37550号公報)、4. ヒドロキシ基を含むポリイミドとo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特開昭64-60630号公報、特開平3-209478号公報)等が知られている。しかし、上記3は感光する波長が主に300nm以下であるため、感度が低いという問題がある。上記4は形成される膜と基板との接着性が悪いため、基板に前処理をしなければならないという問題がある。このように、十分な特性を有するポジ型感光性ポリイミドは得られていないのが現状である。

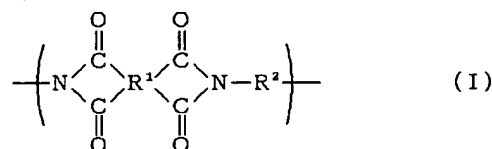
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した従来技術の問題点を克服するものである。すなわち、請求項1記載の発明は、感度が高く、現像時間を短くでき、形成された膜の諸特性、特に、基板との接着性が良いポジ型の耐熱性感光性重合体組成物に関する。また、請求項2記載の発明は、感度が高く、現像時間を短くでき、形成された膜の諸特性、特に、基板との接着性が良いパターンの製造法を提供するものである。

【0007】

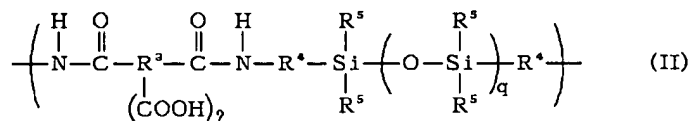
【課題を解決するための手段】本発明は、(a)一般式(I)

【化3】



(式中、R¹は4価の有機基を示し、R²はフェノール性

水酸基を有する2価の有機基を示す)で表される繰返し単位を有するポリイミド、(b)一般式(II)



(式中、R³は4価の有機基を示し、R⁴は2価の有機基を示し、R⁵は1価の有機基を示し、qは1以上の整数を示す)で表される繰返し単位を有するポリアミド酸、並びに(c)光酸発生剤を含有してなる耐熱性感光性重合体組成物に関する。

【0008】また本発明は、前記耐熱性感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むレリーフパターンの製造法に関する。

【0009】

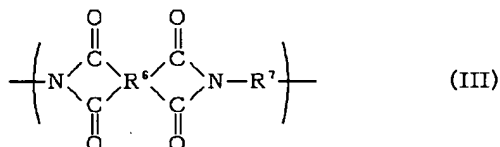
【発明の実施の形態】本発明における(a)成分は前記一般式(I)で示される繰返し単位を有するポリイミドである。前記一般式(I)において、R¹で示される4価の有機基とはポリイミド又はポリイミドイソインドロキナゾリンジオンの原料になるテトラカルボン酸、その二無水物又はそれらの誘導体の残基であり、4価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が4~40のものがより好ましく、炭素原子数が4~40の4価の芳香族基がさらに好ましい。4価の芳香族基としては、芳香環(ベンゼン環、ナフタレン環等)を含み、4個の結合部位はいずれも芳香環からでているものであることが好ましい。これらの結合部位は、2組の2個の結合部位に分けられ、その2個の結合部位が芳香環のオルト位又はペリ位に位置するものであることが好ましい。前記の2組は同一の芳香環からでいてもよいし、各種結合を介して結合している別々の芳香環からでいてもよい。

【0010】一般式(I)において、R²で示されるフェノール性水酸基を有する2価の有機基とは、フェノール性水酸基を有するジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であり、芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が2~40のものがより好ましく、炭素原子数が2~40の芳香族基がさらに好ましい。ここで、芳香族基としては、芳香環(ベンゼン環、ナフタレン環等)を含み、その2個の結合部位が芳香環から直接でていることが好ましく、この場合同一の芳香環からでいても異なった芳香環から出てもよい。また、フェノール性水酸基は1~8有することが好ましく、これらも芳香環に直接結合しているものが好ましい。

【0011】(a)成分において、一般式(I)で表される繰返し単位以外の構成単位を有してもよい。例えば、下記一般式(III)

【化5】

【化4】



(式中、R⁶は4価の有機基を示し、R⁷はフェノール性水酸基を有しない2価の有機基を示す)で表される繰返し単位を有してもよい。

【0012】一般式(III)において、R⁶で示される4価の有機基の説明としては、前記R¹の説明と同様である。また、一般式(III)において、R⁷で示されるフェノール性水酸基を有しない2価の有機基の説明は、前記R²の説明においてフェノール性水酸基を有しないことを除いて、R²の説明と同様である。

【0013】(a)成分において、一般式(I)と一般式(III)の繰返し単位の比は、前者の数をm、後者の数をnとしたときのm/(m+n)で、0.2~1であることが好ましく、0.4~1であることがより好ましい。この数値が0.2未満であるとアルカリ水溶液への溶解性が劣る傾向にある。

【0014】(a)成分の分子量としては、重量平均分子量で3,000~200,000が好ましく、5,000~100,000がより好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算し、値を得ることができる。なお、一般式(I)及び一般式(III)において、R¹、R²、R⁶及びR⁷で示される基は同一でも異なってもよい。

【0015】本発明において、(a)成分は、例えば、テトラカルボン酸二無水物と、フェノール性水酸基を有するジアミン化合物と、さらに必要に応じてフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物とを反応させてポリアミド酸とした後、加熱によるイミド化反応により得ることができる。この場合、反応は有機溶媒中で行うことが好ましい。

【0016】前記テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,2,

3, 4-シクロペンタテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等の芳香族系テトラカルボン酸二無水物が好ましく、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0017】また、フェノール性水酸基を有するジアミンとしては、例えば、1, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-ヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等の芳香族系ジアミン化合物が好ましく、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

【0018】フェノール性水酸基を有しないジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン化合物が好ましく、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0019】その他、耐熱性向上のために、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボキサミド、3, 4'-ジアミ

ノジフェニルエーテル-4-カルボキサミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-カルボキサミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボキサミド等のスルホンアミド基又はカルボキサミド基を有するジアミン化合物を単独で又は2種以上併用することができ、併用する場合、これらはジアミン化合物の総量中、15モル%以下で使用することが好ましく、10モル%以下の範囲で使用することがより好ましい。

【0020】前記ポリアミド酸を合成する方法は公知であり、例えば、前記テトラカルボン酸二無水物と前記ジアミン化合物を溶液中で反応させたことにより得られる。テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の割合(モル比)は、前者/後者で1/0.7~0.7/1の範囲とするのが好ましく、1/0.8~0.8/1の範囲とするのがより好ましい。反応温度は20~100℃が好ましく、反応時間は1~24時間が好ましい。

【0021】反応に使用される溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤が好ましく、これらは単独で又は2種以上併用して用いられる。

【0022】加熱によりポリアミド酸をポリイミドにする方法は公知であり、例えば、有機溶剤中で合成したポリアミド酸をキシレン等の存在下に加熱し、イミド化反応により生成する水をキシレンと共沸により除去した後、水などの貧溶剤に投入し、析出物をろ別、乾燥することにより得られる。反応温度は150~200℃が好ましく、反応時間は1~10時間が好ましい。

【0023】フェノール性水酸基を有しないジアミン化合物を併用する場合、フェノール性水酸基を有するジアミン化合物とフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物の使用割合は、前者20~100モル%、後者80~0モル%で全体が100モル%になるように使用されるのが好ましく、前者40~100モル%、後者60~0モル%で全体が100モル%になるように使用されるのがより好ましい。前者のジアミン化合物は、ポリイミドにアルカリ水溶液に対する溶解性を付与するために使用されるが、これが20モル%未満であると感度が低下したり、現像時間が長くなる傾向にある。

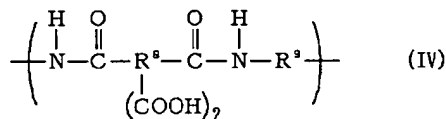
【0024】本発明における(b)成分は前記一般式(II)で示される繰返し単位を有するシロキサン構造を有するポリアミド酸である。前記一般式(II)において、R³で示される4価の有機基とは、ポリイミド又はポリイミドイソインドロキナゾリンジオンの原料になるテトラカルボン酸二無水物の残基であり、4価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が4~40のものがより好ましく、炭素原子数が4~40の4価の芳香族基がさらに好ましい。4価の芳香族基としては、芳香環(ベンゼン環、ナフタレン環等)を含み、4個の結合部位はいずれも芳香環からでているものであることが好

ましい。これらの結合部位は、2組の2個の結合部位に分けられ、その2個の結合部位が芳香環の隣り合う炭素に存在する（即ち、オルト位に位置するもの）であることが好ましい。前記の2組は同一の芳香環からでてもよいし、各種結合を介して結合している別々の芳香環からでてもよい。

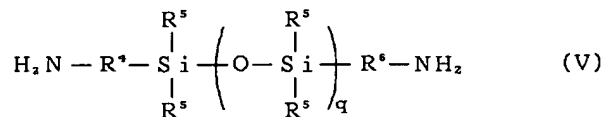
【0025】前記一般式(II)において、2つのR⁴で挟まれる部分はシリコーンジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であり、この部分は全体として炭素原子数が6～40のものが好ましい。R⁵で示される2価の有機基としては、炭素原子数が1～10のものが好ましく、前記炭素原子数のアルキレン基、フェニレン基等が好ましいものとして挙げられ、2つのR⁵は同一でも異なってもよい。R⁶で示される1価の有機基としては、炭素原子数1～5の有機基が好ましく、前記炭素原子数のアルキル基又はフェニル基が好ましい。

【0026】(b)成分において、一般式(II)で表される繰返し単位以外の構成単位を有してもよい。例えば、下記一般式(IV)

【化6】



(式中、R⁶は4価の有機基を示し、R⁹は2価の有機基を示す)で表される繰返し単位を有してもよい。



(式中、R⁴、R⁵及びqは一般式(II)に同じである)で表されるジアミン化合物及び必要に応じてその他のジアミン化合物を溶液中で反応させて得ることができる。テトラカルボン酸二無水物としては、前記したもの等を

【0027】一般式(IV)において、R⁸で示される4価の有機基の説明は、前記一般式(I)におけるR¹の説明と同様である。また、R⁹で示される2価の有機基はポリイミド又はポリイミドイソインドロキサゾリンジオンの原料になるジアミン化合物の残基であり、前記一般式(I)におけるR²の説明において、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有していなくてもよいことを除いて、同様である。

【0028】(b)成分において、一般式(II)と一般式(IV)の繰返し単位の比は、前者の数をo、後者の数をpとしたときのo/(o+p)で、0.3～1であることが好ましく、0.4～1であることがより好ましい。この数値が0.3未満であると基材への接着性が低下する傾向にある。

【0029】(b)成分の分子量としては、重量平均分子量で1,000～100,000が好ましく、5,000～100,000がより好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算し、値を得ることができる。なお、一般式(II)及び一般式(IV)の複数の繰返し単位において、R⁴、R⁵、R⁶、R⁸及びR⁹で示される基は同一でも異なってもよい。

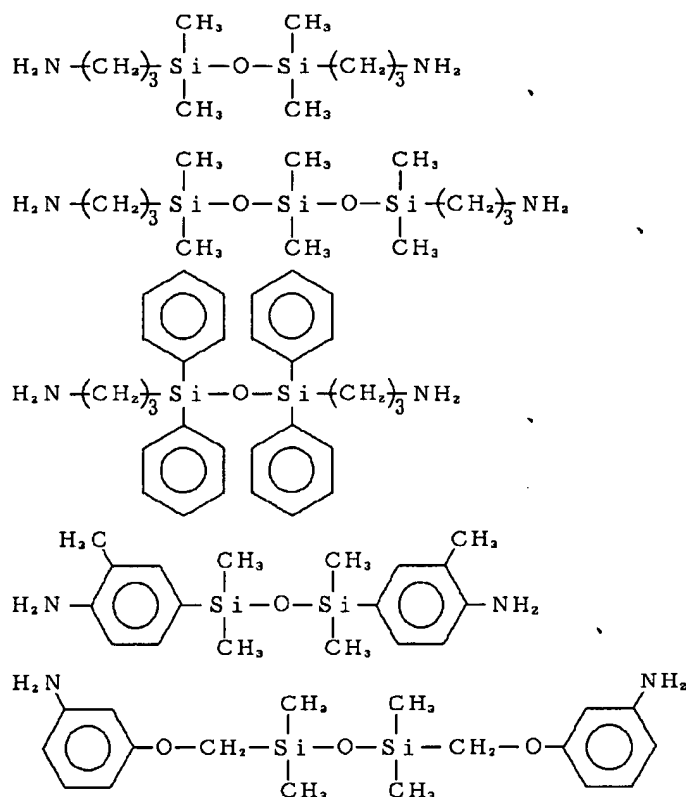
【0030】本発明において、(b)成分は、テトラカルボン酸二無水物、下記一般式(V)

【化7】

単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0031】前記一般式(V)で表されるジアミン化合物としては、例えば

【化8】



等の化合物を用いることができる。

【0032】また市販品としては、一般式(V)において、 R^4 がどちらもトリメチレン基であり R^5 がいずれもメチル基である場合に、 q が1のもの、平均10前後のもの、平均20前後のもの、平均30前後のもの及び平均50前後のものは、それぞれ、LP-7100、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C及びX-22-161E(いずれも信越化学工業株式会社製、商品名)が好ましいものとして挙げられる。その他のジアミン化合物としては、前記(a)成分の説明で挙げたジアミン化合物が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0033】反応に使用される溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチルスルホン、 γ -ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶剤が好ましく、これらは単独で又は2種以上併用して用いられる。

【0034】(b)成分を製造する際、好ましくは先ずジアミン化合物を上記の非プロトン性溶剤に溶解した後、テトラカルボン酸二無水物を加え、好ましくは約80℃以下、より好ましくは室温付近ないしそれ以下の温度を保ちながら攪拌する。一般式(V)で示されるジアミン化合物とその他のジアミン化合物の好ましい配合比

(モル比)は、前者/後者で7/3~1/0の範囲である。全ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物の好ましい配合比(モル比)は、0.8/1~1/0.8の範囲とされ、より好ましくは0.9/1~1/0.9の範囲とされる。反応時間は3~24時間が好ましい。

【0035】本発明の耐熱性感光性重合体組成物において、(b)成分の配合量は、形成した膜と基板との接着性と残膜率の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して、1~50重量部が好ましく、2~20重量部がより好ましい。

【0036】本発明に使用される(c)成分である光酸発生剤は感光剤であり、光照射により、酸を発生させ、照射部のアルカリ可溶性を増大させる機能を有するものであり、特に制限はされないが、光照射により3-インデンカルボン酸型に変化する α -キノンジアジド化合物がその効果が高く好ましいものとして挙げられる。 α -キノンジアジド化合物は、例えば、キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などを脱塩酸性触媒の存在下で縮合反応させて得られる。前記 α -キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、例えば、ベンゾキノーン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノーン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノーン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が使用できる。

【0037】前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフ

ェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b,5,9b,10-テトラヒドロ-1,3,6,8-テトラヒドロキシ-5,10-ジメチルインデノ[2,1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

【0038】アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが使用できる。

【0039】o-キノンジアジドスルホニルクロリドとヒドロキシ化合物及び/又はアミノ化合物とは、o-キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が0.5~1当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸触媒とo-キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は0.95/1~1/0.95の範囲とされる。好ましい反応温度は0~40℃、好ましい反応時間は1~10時間とされる。

【0040】反応溶媒としては、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸触媒としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがあげられる。

【0041】本発明の耐熱性感光性重合体組成物において、(c)成分の配合量は、露光部と未露光部の溶解速度差と、感度の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して5~100重量部が好ましく、10~40重

量部がより好ましい。

【0042】本発明の耐熱性感光性重合体組成物は、前記(a)成分、(b)成分、(c)成分を溶剤に溶解して得ることができる。溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶剤が好ましく、これらを単独で又は2種以上併用して用いられる。

【0043】本発明の耐熱性感光性重合体組成物には、さらに必要に応じて接着助剤として、有機シラン化合物やアルミキレート化合物を含むことができる。有機シラン化合物としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。

【0044】アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどがあげられる。接着助剤を用いる場合は、(a)成分100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、1~10重量部がより好ましい。

【0045】本発明の耐熱性感光性重合体組成物は、支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を経て、ポリイミドのレリーフパターンとすることができる。支持基板上に塗布し乾燥する工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体(例えばTiO₂、SiO₂等)、窒化ケイ素などの支持基板上に、この耐熱性感光性重合体組成物をスピナーなどを用いて回転塗布後、ホットプレート、オーブンなどを用いて乾燥する。

【0046】次いで、露光工程では、支持基板上で被膜となった感光性重合体組成物に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線を照射する。現像工程では、露光部を現像液で除去することによりレリーフパターンが得られる。現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液が好ましいものとしてあげられる。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1~10重量%とされることが好ましい。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部の範囲で配合することができる。

【0047】ついで、加熱処理工程では、得られたレリーフパターンに好ましくは150~450℃の加熱処理

をすることにより、イミド環や他に環状基を持つ耐熱性ポリイミドのレリーフパターンになる。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチル-2-ピロリドン196g、キシレン48gを仕込、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン21.98g(0.06モル)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン9.94g(0.03モル)を添加し、攪拌溶解した後、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物35.82g(0.10モル)を添加し、3時間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。

【0049】次いで、フラスコに水分定量器を装着し160℃で2時間加熱してイミド化反応により生成する水をキシレンと共沸させて除去し、冷却後溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリイミドを得た。

【0050】攪拌機、温度計、窒素導入管及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチル-2-ピロリドン142gを仕込、シリコーンジアミン化合物(前述のLP7100、信越化学工業株式会社製)24.85g(0.1モル)を加え、攪拌した。次にこの溶液に3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物35.83g(0.1モル)を加え、25℃で8時間攪拌し反応させた。溶液を1.5リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリアミド酸を得た。

【0051】ポリイミド15.00g、ポリアミド酸0.75g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物2.25gを、 γ -ブチロラクトン45.00gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0052】得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてPLA(キャノン株式会社製)を用い、マスクを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし40秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は250mJ/cm²と判断された。得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し、ポリイミド膜のパターンを得た。ポリイミド膜と基板との接着性の評価は、基

盤目テープ法(JISK5400)で行ったところ、100/100(0/100が全て剥離、100/100が剥離無しを表す)であった。

【0053】実施例2

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチル-2-ピロリドン164g、キシレン40gを仕込、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン14.02g(0.05モル)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン12.42g(0.05モル)を添加し、攪拌溶解した後、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物27.92g(0.09モル)を添加し、3時間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。

【0054】次いで、フラスコに水分定量器を装着し160℃で2時間加熱してイミド化反応により生成する水をキシレンと共沸させて除去し、冷却後溶液を1.5リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリイミドを得た。

【0055】このポリイミド15.00g、実施例1で作成したポリアミド酸0.75g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物2.25gを、N-メチルピロリドン45.00gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてPLA(キャノン株式会社製)を用い、マスクを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし30秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は250mJ/cm²と判断された。得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し、ポリイミド膜のパターンを得た。ポリイミド膜と基板との接着性は、基盤目テープ法(JISK5400)で行い、100/100であった。

【0056】比較例1

実施例1で得られたポリイミド15.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物2.25gを γ -ブチロラクトン45.00gに攪拌溶解した。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。得られた感光性重合体組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上80℃で3分間加熱乾燥を行い、6 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてPLA(キャノン株式

会社製)を用い、マスクを介し、100～500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし40秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は300mJ/cm²と判断された。得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し、ポリイミド膜のパターンを得た。ポリイミド膜と基板との接着性は、基盤目テープ法(JISK5400)で行い、0/100であっ

た。

【0057】

【発明の効果】請求項1記載の耐熱性感光性重合体組成物は、感度が高く、現像時間を短くでき、形成された膜の諸特性、特に、基板との接着性が良い。請求項2記載のパターンの製造法によれば、感度が高く、現像時間を短くでき、形成された膜の諸特性、特に、基板との接着性が良いを提供するものであり、優れた半導体素子等の表面保護膜、層間絶縁膜を形成できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 0 3 F 7/40	5 0 1	G 0 3 F 7/40	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/312	B
		H 0 5 K 3/28	D
H 0 5 K 3/28			T
		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
			5 7 1

(72)発明者 内村 俊一郎
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内